

## **POLYBUTADIENE RUBBER AND ITS COMPOSITION**

**Publication number:** JP5194658 (A)

**Publication date:** 1993-08-03

**Inventor(s):** KAWAGUCHI NORISHIGE; NAKAMURA HIROYUKI; TANAKA TSUNEO

**Applicant(s):** UBE INDUSTRIES

**Classification:**

**- International:** *B60C1/00; B60C11/00; C08F36/00; C08F136/06; C08L7/00; C08L9/00; C08L21/C*  
*B60C1/00; B60C11/00; C08F36/00; C08F136/00; C08L7/00; C08L9/00; C08L21/C*  
(IPC1-7): B60C1/00; B60C11/00; C08F136/06; C08L7/00; C08L9/00

**- European:**

**Application number:** JP19920259946 19920929

**Priority number(s):** JP19920259946 19920929; JP19910336403 19911022

### **Abstract of JP 5194658 (A)**

**PURPOSE:** To obtain the subject polybutadiene rubber, composed of a specific polybutadiene, excellent in dynamic characteristics, abrasion resistance, tensile strength, flex crack growth resistance and impact resilience and suitable as base treads, etc., of automotive tires. **CONSTITUTION:** The objective polybutadiene rubber is composed of (A) 10-25wt.% portion, having 0.5-4 reduced viscosity and insoluble in boiling n-hexane and (B) 90-75wt.% portion insoluble in boiling n-hexane in which (i) the weight-average molecular weight ( $M_w$ ) is 300000-800000 and (ii) the toluene solution viscosity ( $t_{-cp}$ ) and the Mooney viscosity (ML) at 100 deg.C satisfy the relation of  $3ML-30 < t_{-cp} < 3ML+30$ . Furthermore, a rubber composition excellent in runnability is obtained from  $\geq 20\text{wt.\%}$  objective polybutadiene rubber and natural rubber and/or one or more diene-based rubbers.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194658

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 136/06	MNY	8416-4J		
B 60 C 1/00		B 8408-3D		
	11/00	B 8408-3D		
C 08 L 7/00	LBD	6770-4J		
	9/00	LAY	6770-4J	

審査請求 未請求 請求項の数2(全14頁)

(21)出願番号 特願平4-259946

(22)出願日 平成4年(1992)9月29日

(31)優先権主張番号 特願平3-336403

(32)優先日 平3(1991)10月22日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 川口 憲重

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(72)発明者 中村 裕之

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(72)発明者 田中 恒夫

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(54)【発明の名称】 ポリブタジエンゴム及びその組成物

(57)【要約】

【産業上の利用分野】 タイヤのベーストレッドやサイドウォール、ビードフィラー等に特に好適なポリブタジエンゴム及びこのポリブタジエンゴムを含むゴム組成物に関する。

【構成】 シンジオタクチッカー1, 2-ポリブタジエンを主成分とするn-ヘキサン不溶分であって0.5~4の範囲の還元粘度(135℃、テトラリン)を有するものの10~25重量%、及び高シス-1, 4-ポリブタジエンゴムを主成分とするn-ヘキサン可溶分であってトルエン溶液粘度(t-c)pとムーニー粘度MLとが3ML-30 < t-cp < 3ML+30の関係を満たしているもの90~75重量%、からなるポリブタジエンゴムに関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①還元粘度0.5~4の沸騰n-ヘキサン不溶分···10~25重量%

②(a) 重量平均分子量(Mw)が30万~80万であり、(b)トルエン溶液粘度(t-c p)と100°Cにおけるムーニー粘度(ML)とが、 $3ML - 30 < t - c p < 3ML + 30$ なる関係を満足する沸騰n-ヘキサン可溶分···90~75重量%

からなるポリブタジエンゴム。

【請求項2】 (a) 請求項1に記載のポリブタジエンゴム···20重量%以上

(b) 天然ゴム、及び／又は少なくとも1種類のジエン系合成ゴム·········残部であるゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリブタジエンゴム及びこのゴムに他のジエン系ゴムや天然ゴムを配合したゴム組成物であって、自動車タイヤの部材、特にペーストレッドやサイドウォール、ビードフィラー等に好適なものに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、自動車業界においては、省資源、省エネルギーの観点から、乗用車の走行燃費を更に低減することが検討されてきた。走行燃費の低減には自動車の軽量化と走行抵抗の減少が有効であるが、そのためには、タイヤそのものの軽量化とともに転がり抵抗の減少が効果的である。そのため、タイヤの軽量化と転がり抵抗の減少のための種々の方法が試みられてきた。

【0003】 先ず、タイヤの軽量化の一つの方向として、タイヤ各部のゲージダウン（厚みを減少させる）が検討された。しかし、トレッドを余り薄くした場合には、短期間でトレッドが摩耗し切ってタイヤが使えなくなり、タイヤの寿命が短くなるという問題があった。一方、サイドウォールの厚みを余り薄くした場合には、タイヤの剛性が低下するという問題が起こった。このため、タイヤ各部のゲージダウンによる軽量化には限界があることが判った。

\*

①還元粘度0.5~4の沸騰n-ヘキサン不溶分···10~25重量%

②(a) 重量平均分子量(Mw)が30万~80万であり、

(b) トルエン溶液粘度(t-c p)と100°Cでのムーニー粘度(ML)

とが、

$3ML - 30 < t - c p < 3ML + 30$

なる関係を満足する沸騰n-ヘキサン可溶分···90~75重量%

からなるポリブタジエンゴムに関する。

【0008】 本発明は、又、このポリブタジエンゴムにジエン系合成ゴム及び／又は天然ゴムを配合したゴム組成物に関する。

【0009】 以下、本発明のポリブタジエンゴムについて詳しく説明する。

\* 【0004】 次に、タイヤのゴムに添加するカーボンブラックの量を減らすことが試みられた。カーボンブラックは比重が大きいので、使用量を減らすことはタイヤそのものの軽量化に結びつく。又、カーボンブラックの使用量を減らすことにより、ゴムの発熱、損失モジュラス(E')、及び損失正接(tan δ)を減少させることができるので、タイヤの転がり抵抗の減少も期待できる。しかし、従来のゴムでは、カーボンブラックの添加量を減らした場合にゴムの機械的性質、耐摩耗性、硬度、弾性率等が低下し、それに従ってタイヤそのものの性能も低下するという問題があった。

【0005】 このため、近年、ゴムの硬度、弾性、耐摩耗性、機械的性質、及び動的特性（発熱特性やtan δ）を改良することが検討されてきた。このようなゴムとして、高シス-1, 4-ポリブタジエン（以下「高シス-BR」と略）のマトリックス中にシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン(SPB)を分散させた改良ポリブタジエンゴムが提案された（特公昭49-17666号）。このポリブタジエンゴムは、SPBが高シスBRのマトリックス中に纖維状に分散した構造を有しているため、従来のゴム、例えば高シスBR単味のゴム等と比較して硬度及び弾性が高く耐屈曲亀裂成長性に優れているという特徴を有している。このため、この改良ポリブタジエンを用いたタイヤ部材も各種提案されている。このようなものとして、例えばトレッドに使用した例（特公昭63-1355号）やサイドウォールに使用した例（特公昭55-17059号）等がある。

【0006】 【解決すべき課題】 しかし、この改良ポリブタジエンも、最近の高度な省燃費の要求（例えばCAFE対応）を満たす材料としては充分とは言えなかった。本発明は、従来の改良ポリブタジエンゴムの長所をそのまま保持しつつ、動的特性と耐摩耗性、引張強度、耐屈曲亀裂成長性、反発弹性のバランスに優れたポリブタジエンゴムを提供することを目的とする。

【0007】 【発明の構成】 本発明は、

も、最近の高度な省燃費の要求（例えばCAFE対応）を満たす材料としては充分とは言えなかった。本発明は、従来の改良ポリブタジエンゴムの長所をそのまま保持しつつ、動的特性と耐摩耗性、引張強度、耐屈曲亀裂成長性、反発弹性のバランスに優れたポリブタジエンゴムを提供することを目的とする。

【0010】 本発明のポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分と沸騰n-ヘキサン可溶分からなっている。

【0011】 沸騰n-ヘキサン不溶分は、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン、及び／又はシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを主要構造とする

3  
ポリブタジエンを主成分とするものである。一方、沸騰n-ヘキサンに可溶な成分は、高シス-1, 4-ポリブタジエンを主成分とするものである。

【0012】沸騰n-ヘキサン不溶分の割合は、10～25重量%であることが必要である。沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が10重量%より少ないと、ポリブタジエンゴムの硬度、弾性率、及び破壊強度が低下するという問題が生じる。一方、25重量%より多い場合はポリブタジエンゴムの配合物MLが高くなりすぎ、加工性に難が生じる。ここで「配合物」とは、ポリブタジエンゴム或いはこのポリブタジエンゴムに他のジエン系ゴムを配合したゴム組成物にカーボンブラックやプロセスオイル、加硫剤等を配合したものという。

【0013】沸騰n-ヘキサン不溶分は、テトラリン中で130℃で測定した粘度の値から計算した還元粘度の値が0.5～4.0の範囲にあることが必要である。還元粘度が0.5よりも小さく、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン可溶分中に纖維状に分散しないので、得られるポリブタジエンゴムの硬度や弾性、耐屈曲性が低下するという問題が起こる。一方、還元粘度が4を超えると、沸騰n-ヘキサン不溶分は沸騰n-ヘキサン可溶分中で凝集塊を形成するようになり、分散不良を起こし易くなるので、ポリブタジエンゴムの加工性や耐久性が低下するという問題が生じる。

【0014】沸騰n-ヘキサン可溶分は、重量平均分子量が30万～80万の範囲であることが必要であり、重量平均分子量が5万以下の成分の割合は3%以下（沸騰n-ヘキサン可溶分に対して）であることが好ましい。又、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）の比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は3.0未満であることが好ましい。重量平均分子量が30万未満の場合は、得られるポリブタジエンゴムの耐久性が悪化するという問題が生じる。一方、重量平均分子量が80万を超える場合は、配合物のムーニー粘度が高くなり過ぎ、加工が困難になるという問題が起こる。又、配合ゴムの流動性も悪化する。

【0015】更に、沸騰n-ヘキサン可溶分は、それ自体のトルエン溶液粘度（t-cp）とムーニー粘度（ML）とが、

$$3\text{ML} - 30 < t - cp < 3\text{ML} + 30$$

なる関係を満たしていることが必要である。トルエン溶液粘度は、濃厚溶液中の沸騰n-ヘキサン可溶分の分子の絡みあいの程度を示すものであって、同程度の分子量分布のゴムにあっては、分子量が同一であれば（即ちムーニー粘度が同一であれば）ポリマー鎖の分岐の度合いの尺度となるものである。即ち同一ムーニー粘度の場合、トルエン溶液粘度が小さいことは分岐度の大きなことを示し、トルエン溶液粘度が大きいことは分岐度の小さなことを示すのである。本発明において、t-cp ≤ 3ML - 30であると、ポリブタジエンゴムの耐磨耗性や引張強度が低下し、好ましくない。

【0016】一方、t-cp ≥ 3ML + 30の場合は、ポリブタジエンゴムの配合物ムーニー粘度が高くなり過ぎ、加工性が悪くなる。

【0017】以下、本発明のポリブタジエンゴムの製造法について説明する。製造法には、例えば二段重合法がある。

【0018】二段重合法とは、1, 3-ブタジエンを最初にシス-1, 4-重合して高シス-1, 4-ポリブタジエンとし、次いで重合系にシンジオタクチック-1, 2重合触媒を投入して残余の1, 3-ブタジエンを1, 2重合させるというものである。1, 4-重合触媒、及びシンジオタクチック-1, 2-重合触媒には、公知のものを使用することができる。1, 4-重合触媒の例としては、ジエチルアルミニウムクロライド-コバルト系触媒やトリアルキルアルミニウム-三弗化硼素-ニッケル系触媒、ジエチルアルミニウムクロライド-ニッケル系触媒、トリエチルアルミニウム-四沃化チタニウム系触媒、等のチーグラー・ナッタ型触媒、及びトリエチルアルミニウム-有機酸ネオジウム-ルイス酸系触媒等のランタン系列希土類元素系触媒等を挙げができる。シンジオタクチック-1, 2-重合触媒の例としては、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物一二硫化炭素系触媒（特公昭47-19892号）や、この触媒系に更にアクリロニトリルを加えたもの（特公昭47-19893号）を挙げができる。重合温度、重合溶媒等も公知の方法に従って適宜設定できる。

【0019】本発明のポリブタジエンゴムは、このほかブレンド法によっても製造できる。ブレンド法とは、予め高シス-1, 4-ポリブタジエンとシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを別々に重合しておき、各々の重合溶液をブレンドするというものである。このほか、高シス-1, 4-ポリブタジエンの重合溶液に固体状のシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンをブレンドする等の方法も可能である。

【0020】本発明のポリブタジエンゴムは、高シスポリブタジエンゴムや低シスポリブタジエンゴムやステレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、及び天然ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のゴムを配合した組成物としてタイヤのベーストレッドやサイドウォール、或いはビードフィラーに好ましく用い得る。但しこの組成物は本発明のポリブタジエンゴムを20重量%以上含有することが望ましい。

【0021】

【実施例】以下の実施例および比較例において、ブタジエンゴム及びその組成物について以下の各項目の測定は、次のようにして行った。

【0022】n-ヘキサン不溶分の還元粘度

ポリブタジエンゴム25gを沸騰n-ヘキサン1000ml中で還流し、沸騰n-ヘキサン不溶分と可溶分とに分離した。得られた沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gをテ

トラン100mlに溶解し、130℃の温度にてウベローデ粘度計にて測定した。

#### 【0023】

##### n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量の測定

ポリブタジエンゴム25gを沸騰n-ヘキサン1000ml中で還流し、沸騰n-ヘキサン不溶分を濾別し、n-ヘキサン溶液を回収した。得られたn-ヘキサン溶液からn-ヘキサンを除去し、n-ヘキサン可溶分を回収した。回収されたn-ヘキサン可溶分をテトラヒドロフランに溶解し、GPCを用い、ポリスチレン換算分子量からMwを算出した。測定条件は以下の通り。

装 置：HLC-802A型（東洋曹達株式会社製）

カラム：GMH6000、2本並列

溶離液：テトラヒドロフラン

溶離液流量：1.0ml/分

測定温度：カラム槽・・・40℃

検出器・・・40℃

サンプル濃度：0.025g/100ml

サンプル注入量：0.5ml

#### 【0024】n-ヘキサン可溶分のミクロ構造

上記の方法で得られた沸騰n-ヘキサン可溶分について、赤外線吸収スペクトル法（モレロ法）によってシス-1, 4構造の割合を定量した。

#### 【0025】

##### n-ヘキサン可溶分のトルエン溶液粘度(T-cp)

上記の方法で得られた沸騰n-ヘキサン可溶分を5重量%になるようにトルエンに溶解して、キャノンフェンスケ粘度計を25℃で測定した。

#### 【0026】

##### n-ヘキサン可溶分及び配合物のムーニー粘度

JIS-K-6300に規定されている測定方法に従って測定した。

#### 【0027】加硫物の硬度、反発弾性、及び引張強度

JIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

#### 【0028】tan δ

加硫物のtan δについては、レオメトリックス社製RSA2を用いて、温度70℃、周波数10Hz、動歪2%の条件で測定した。

#### 【0029】発熱特性

グッドリッチフレクソメーターを用い、ASTM D623に従い、歪み0.175インチ、荷重55ポンド、100℃25分の条件で測定した。

#### 【0030】ピコ摩耗

ASTM D2228に規定されている測定法に従って測定した。

#### 【0031】耐屈曲亀裂成長性

2mmの亀裂が15mmに成長するまでの屈曲回数をJIS K6301に規定されている測定法に従って測定した。

#### 【0032】

【実施例1】内部を窒素ガスで置換した容量2リットルのオートクレーブに、1, 3-ブタジエン192gを脱水ベンゼン608gに溶解した溶液を仕込み、更に水1.9mmolを加えて30分間攪拌した。次いで、この溶液を50℃に昇温し、ジエチルアルミニウムクロライド3.1mmol、コバルトオクトエート0.01mmol、及び1, 5-シクロオクタジエン8.5mmolを加えて攪拌を行い、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合した。30分経過後、重合溶液に、シンジオタクチック1, 2重合触媒としてトリエチルアルミニウム3.6mmol、二硫化炭素0.2mmol、及びコバルトオクトエート0.120mmolを加えて、温度を50℃に調節して30分間攪拌を行い、残余の1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック1, 2重合した。重合終了後、重合溶液に、2, 4-tert-ブチル-p-クレゾール0.5gをメタノール-ベンゼン混合溶媒(50:50)に溶かした溶液を加えて、重合反応を停止した。重合反応を停止した後、重合溶液を常法に従って処理し、ポリブタジエンゴムを回収した。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が6.5(ML<sub>1+4</sub>、100℃)、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率が12.1重量%、沸騰n-ヘキサン可溶分の含有率は87.9重量%であった。沸騰n-ヘキサン不溶分は還元粘度が2.1であった。沸騰n-ヘキサン可溶分はムーニー粘度が5.0(ML<sub>1+4</sub>、100℃)、トルエン溶液粘度が15.0、重量平均分子量が63万であり、シス-1, 4構造の割合は96.9%であった。このポリブタジエンゴムについての上記の結果を表1に示す。このポリブタジエンゴムに、表2の配合表を

20 得られた。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が6.5(ML<sub>1+4</sub>、100℃)、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率が12.1重量%、沸騰n-ヘキサン可溶分の含有率は87.9重量%であった。沸騰n-ヘキサン不溶分は還元粘度が2.1であった。沸騰n-ヘキサン可溶分はムーニー粘度が5.0(ML<sub>1+4</sub>、100℃)、トルエン溶液粘度が15.0、重量平均分子量が63万であり、シス-1, 4構造の割合は96.9%であった。このポリブタジエンゴムについての上記の結果を表1に示す。このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従い、カーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150℃で30分間プレスし、加硫し、配合物(サンプル1及び2)を調製した。サンプル1及び2について、硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物、ペーストレッド用配合物、及びビードフィラー用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

#### 【0033】

【実施例2】シス-1, 4重合において水を1.8mmol、1, 5-シクロオクタジエンの量を10.5mmolとし、シンジオタクチック1, 2重合においてコバルトオクトエートの量を0.20mmolとした以外は、実施例1と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエンゴムを得た。このポリブタジエンゴムのn-ヘキサン不溶分の割合、n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度とトルエン溶液粘度、等について測定した結果を表1に示す。このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150℃で30分間プレスし、加硫し、配合物(サンプル1及び2)を調製した。サンプル1及び2について、硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物、ペーストレッド用配合物、及びビードフィラー用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

7  
分間プレスし、加硫し、サンプル3及び4を調製した。サンプル3及び4について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6及び7の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

#### 【0034】

【実施例3】シスー1、4重合において1,5-シクロオクタジエンの量を10.0mmolとし、シンジオタクチック1.2重合においてトリエチルアルミニウムの量を3.9mmol、コバルトオクトエートの量を0.20mmolとした以外は、実施例1と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエンゴムを得た。このポリブタジエンゴムのn-ヘキサン不溶分の割合、n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度とトルエン溶液粘度、等について測定した結果を表1に示す。次いで、このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル5を調製した。サンプル5について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

#### 【0035】

【実施例4】シスー1、4重合において水の量を1.95mmolとし、シンジオタクチック1.2重合においてトリエチルアルミニウムの量を3.5mmolとした以外は、実施例1と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエンゴムを得た。このポリブタジエンゴムのn-ヘキサン不溶分の割合、n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度とトルエン溶液粘度、等について測定した結果を表1に示す。次いで、このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、この配合ゴムを150℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル6を調製した。サンプル6について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

#### 【0036】

【比較例1】シスー1、4重合においてコバルトオクトエートの量を0.08mmolとした以外は、実施例1と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエンゴムを得た。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が60

(ML<sub>100</sub>、100℃)、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率が7.8重量%、沸騰n-ヘキサン可溶分の含有率は92.2重量%であった。沸騰n-ヘキサン不溶分は還元粘度が2.1であった。沸騰n-ヘキサン可溶分はムーニー粘度が4.8(ML<sub>100</sub>、100℃)、トルエン溶液粘度が132、重量平均分子量が52万であり、シスー1、4構造の割合は96.7%であった。このポリブタジエンゴムについての上記の結果を表1に示す。このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従い、カーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル7を調製した。サンプル7について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

#### 【0037】

【比較例2】シスー1、4重合において水を1.7mmol、シクロオクタジエンの量を10.0mmolとした以外は、実施例2と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエンゴムを得た。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が6.2(ML<sub>100</sub>、100℃)、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率が18.3重量%であった。n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度は4.1、重量平均分子量が50万であった。これらの結果を表1に示す。次いで、このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル8を調製した。サンプル8について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弹性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

#### 【0038】

【比較例3】シスー1、4重合において水の量を1.75mmolとし、ジエチルアルミニウムクロライドの量を3.3mmolとした以外は実施例2と同様にしてポリブタジエンゴムを得た。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が6.2(ML<sub>100</sub>、100℃)、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有率が18.3重量%であった。n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度は3.8、重量平均分子量が4.8万であった。これらの結果を表1に示す。次いで、このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル9を調製した。サンプル9について、硬度、300%応力、引張

強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引\*

\* 強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

【0039】

【表1】

		実施例				比較例		
サンプル		1	2	3	4	1	2	3
ML		6.5	6.1	6.4	6.2	6.0	6.2	6.1
沸騰 n-ヘキサン	Wt %	12.1	18.5	17.9	18.2	7.8	18.3	18.1
	$\eta_{sp}/c$	2.1	2.0	3.5	1.4	2.1	2.0	2.1
沸騰 n-ヘキサン 可溶分	ML	5.0	3.6	4.0	3.9	4.8	4.1	3.8
	t - cp	150	95	118	132	141	90	103
	Mw <sup>*)</sup>	6.3	4.4	5.1	5.2	6.1	5.0	4.8
	Mn <sup>*)</sup>	2.3	1.5	1.8	2.0	2.2	1.7	1.4
cis1,4(%)		96.9	96.6	96.8	97.0	96.7	96.3	96.8

【0040】

【表2】

ポリブタジエンゴム	100重量部
HAFカーボン	50重量部(サンプル1、3、及び11)
	30重量部(その他)
プロセスオイル	10重量部
亜鉛華1号	5重量部
ステアリン酸	2重量部
老化防止剤(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)	1重量部
加硫促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)	1重量部
硫黄	1.5重量部

【0041】

【表3】

ゴム 組成 物	サンプル番号	1	2	3	4	5	6
	割合タリエン <sup>*)</sup>	実1	実1	実2	実2	実3	実4
	カーボン量 <sup>**)</sup>	50	30	50	30	30	30
配合物ML	81	54	83	56	57	56	
かたさ	71	61	77	66	65	66	
300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )	152	86	187	106	108	109	
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	193	171	186	175	176	180	
反発弾性	53	63	52	61	61	62	
発熱(°C)	26	18	29	19	19	18	
ピコ摩耗(指数)	267	201	284	209	206	210	
比重	1.13	1.10	1.13	1.10	1.10	1.10	

ゴム 組成 物	サンプル番号	7	8	9	10	11
	割合タリエン <sup>*)</sup>	比1	比2	比3	VCR412	UBEPOL <sup>***)</sup>
	カーボン量 <sup>**)</sup>	30	30	30	30	50
配合物ML	50	57	54	46	61	
かたさ	56	66	66	60	60	
300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )	62	101	97	76	87	
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	128	156	159	150	183	
反発弾性	—	58	57	58	57	
発熱(°C)	—	22	23	22	23	
ピコ摩耗(指数)	—	188	165	173	214	
比重	1.10	1.10	1.10	1.10	1.13	

\*) . . . 実→実施例、比→比較例

\*\*) . . . 単位は重量部

\*\*\*) . . . UBE POL-BR 150

ポリブタジエンゴム	60重量部
天然ゴム	40重量部
F E F カーボン	50重量部 (サンプル1、3、及び11) 30重量部 (その他)
プロセスオイル	10重量部
亜鉛華1号	3重量部
ステアリン酸	2重量部
ワックス	2重量部
加硫促進剤(N-オキシジエチレン-2-ベンゾアカルスルフェンアミド)	0.8重量部
硫黄	1.5重量部
加硫	150°C×30分

【0043】

【表5】

17

ゴム 組成 物	サンプル番号	1	2	3	4	5	6
	割り当り例*)	実1	実1	実2	実2	実3	実4
	カーボン量**)	50	30	50	30	30	30
配合物ML		62	43	64	44	44	44
かたさ		65	58	68	59	59	59
300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )		102	67	117	81	79	82
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )		190	178	188	180	179	183
反発弾性		58	66	56	64	64	65
発熱(℃)		24	14	25	16	16	15
ピコ摩耗(指数)		151	114	160	118	115	121
耐屈曲亀裂(回)		27,000	29,000	25,000	28,000	28,000	27,000
$\tan \delta$ (指数)		108	70	110	73	73	72
比重		1.13	1.10	1.13	1.10	1.10	1.10

18

ゴム 組成 物	サンプル番号	7	8	9	10	11
	割り当り例*)	比1	比2	比3	VCR412	UBEPOL***)
	カーボン量**)	30	30	30	30	50
配合物ML		41	42	42	38	53
かたさ		54	59	58	56	59
300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )		52	68	70	59	79
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )		147	170	167	165	187
反発弾性		—	62	61	61	61
発熱(℃)		—	19	19	18	20
ピコ摩耗(指数)		—	106	101	103	121
耐屈曲亀裂(回)		—	22,000	25,000	24,000	10,000
$\tan \delta$ (指数)		—	85	83	83	100
比重		1.10	1.10	1.10	1.10	1.13

\*) . . . 実→実施例、比→比較例

\*\*) . . . 単位は重量部 \*\*\*). . . UBE POL-BR150

ポリブタジエンゴム	50重量部
天然ゴム	50重量部
HAFカーボン	50重量部(サンプル1、3、及び11) 30重量部(その他)
プロセスオイル	10重量部
亜鉛華1号	3重量部
ステアリン酸	2重量部
老化防止剤(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)	1重量部
加硫促進剤(N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)	0.8重量部
硫黄	1.5重量部
加硫	150°C×30分

【0045】

【表7】

21

ゴム 組成 物	サンプル番号	1	2	3	4	5	6
	ポリブタジエン*)	実1	実1	実2	実2	実3	実4
	カーボン量**)	50	30	50	30	30	30
	配合物ML	74	50	76	51	51	52
	かたさ	64	57	67	59	59	59
	300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )	125	82	145	99	97	99
	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	254	258	251	241	239	244
	反発弾性	52	60	50	59	59	58
	発熱(℃)	26	16	28	18	17	17
	tan δ(指数)	105	72	109	75	75	74
	比重	1.13	1.10	1.13	1.10	1.10	1.10

22

ゴム 組成 物	サンプル番号	7	8	9	10	11
	ポリブタジエン*)	比1	比2	比3	VCR412	UBE POL***)
	カーボン量**)	30	30	30	30	50
	配合物ML	48	49	48	44	63
	かたさ	53	59	58	56	58
	300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )	65	83	86	72	97
	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	196	227	223	221	250
	反発弾性	—	55	55	56	54
	発熱(℃)	—	21	21	20	22
	tan δ(指数)	—	88	86	85	100
	比重	1.10	1.10	1.10	1.10	1.13

\*) . . . . 実→実施例、比→比較例

\*\*) . . . . 単位は重量部      \*\*\* ) . . . . UBE POL - BR150

ポリブタジエンゴム	60重量部
天然ゴム	40重量部
I S A F カーボン	50重量部(サンプル2)、 75重量部(サンプル7)、50重量部(その他)
アロマオイル	10重量部
亜鉛華1号	5重量部
ステアリン酸	2重量部
老化防止剤(N-イミドビニル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)	2重量部
加硫促進剤(N-オキシジエチル-2-ベンゾチアゾルスルフェンアミド)	1.5重量部
硫黄	3重量部
加硫	15.0°C×20分

【0047】

【表9】

ゴム組成物	サンプル番号	1	2	3	4	5	6
ポリブタジエン <sup>*)</sup>	実1	実2	比1	比2	比3	VCR412	
カーボン量 <sup>**)</sup>	55	50	55	55	55	55	
配合物ML	93	77	90	88	85	82	
かたさ	79	78	74	79	78	78	
300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )	224	228	183	215	210	208	
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	237	240	215	227	223	220	
反発弾性	58	60	60	54	53	53	
発熱(°C)	22	21	21	26	27	27	
tan δ(指数)	70	66	68	84	82	82	
比重	1.14	1.13	1.14	1.14	1.14	1.14	

ゴム組成物	サンプル番号	7
ポリブタジエン <sup>*)</sup>	BR130B <sup>***)</sup>	
カーボン量 <sup>**)†</sup>	75	
配合物ML	92	
かたさ	78	
300%応力(kg/cm <sup>2</sup> )	—	
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	205	
反発弾性	50	
発熱(°C)	39	
tan δ(指数)	100	
比重	1.18	

\*) . . . 実→実施例、比→比較例

\*\*) . . . 単位は重量部      \*\*\*) . . . UBE POL-BR130B

## 【0048】

【発明の効果】本発明のポリブタジエン及びゴム組成物は従来の改良ポリブタジエンゴムの長所をそのまま保持

40 しているとともに、動的特性と耐摩耗性、引張強度、耐屈曲性、反発弾性のバランスに優れている。